

Н. Е. Волкова, К. М. Дерябина,  
Л. Я. Гаврилова, В. А. Черепанов

Институт естественных наук, Екатеринбург,  
ул. Куйбышева, 48, тел.: +7 (904) 544-98-84  
E-mail: hope3006@yandex.ru

## Физико-химические свойства сложных оксидов в системах Sm-Ba-Me-Cu-O (Me = Fe, Co)\*

Определены области гомогенности твердых растворов  $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-6}$  ( $0,7 \leq x \leq 1,3$ ) и  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-6}$  ( $0 \leq x \leq 1,2$ ) на воздухе и изучена их кристаллическая структура. Построены зависимости параметров элементарных ячеек от состава и уточнены координаты позиций атомов. Методами высокотемпературной термогравиметрии и йодометрического титрования определены значения содержания кислорода в сложных оксидах  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-6}$  в широком интервале температур на воздухе. Рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) твердых растворов  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-6}$  ( $x = 0; 0,4; 0,6$ ) при  $\text{PO}_2 = 0,21$  атм. Исследована химическая совместимость оксидов  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$  (Me=Fe, Ni, Cu) с материалом твердого электролита ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-6}$  и  $\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-6}$ ) при  $900 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$ .

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00958) и Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

© Волкова Н. Е., Дерябина К. М., Гаврилова Л. Я., Черепанов В. А., 2015

### Введение

Слоистые перовскитоподобные соединения  $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{6-\delta}$ , где А – лантаноид, частично замещенный на щелочноземельный металл А', а В – атомы 3d-металла (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), в настоящее время являются объектом пристального внимания благодаря удачному сочетанию их физико-химических свойств [1–3].

Физико-химические свойства оксидов, образующихся в системах  $\text{LnBaMe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ , непосредственно за-

висят от их кристаллической структуры, на формирование которой существенное влияние оказывает содержание кислорода. В связи с этим информация о методах получения, физико-химических свойствах и стабильности оксидов  $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$  при варьировании химического состава и внешних термодинамических условий на сегодняшний день является актуальной.

Поэтому целью настоящей работы явилось получение, исследование

кристаллической структуры и физико-химических свойств сложнооксид-

ных фаз, образующихся в системах  $\text{SmBaMe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  (Me = Fe, Co).

### Экспериментальная часть

Синтез образцов для исследования осуществляли по глицерин-нитратной технологии. Для приготовления образцов в качестве исходных компонентов использовали оксид самария  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и карбонат бария  $\text{BaCO}_3$ , предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов, металлический кобальт и оксалат железа  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , а также азотную кислоту  $\text{HNO}_3$  (квалификация ч.д.а.) и глицерин (квалификация ч.д.а.). Металлический кобальт получали восстановлением из соответствующего оксидов при 500–600 °С в токе водорода.

Термогравиметрические исследования проводили на термовесах STA409PC фирмы Netzsch GmbH., позволяющих фиксировать изменения массы образца в зависимости от парциального давления кислорода и температуры.

Измерения проводили в статическом и динамическом режимах. В статическом режиме образец (навеска 1–2 г), предварительно взвешенный в платиновом тигле, нагревали до температуры начала измерений, выдерживали в течение 10 ч до установления равновесия между твердой и газовой фазами, затем повышали температуру и снова дожидались постоянства массы образца. Исследуемый интервал

температур 300–1100 °С на воздухе проходили в режиме нагревания и охлаждения через 100°. В динамическом режиме непрерывно фиксировали изменение массы образца при нагревании и охлаждении со скоростью 2 °/мин от комнатной температуры до 1100 °С на воздухе.

Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода и йодометрического титрования. Для этого образцы были медленно охлаждены до комнатной температуры.

Измерение линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) керамических материалов необходимо для определения возможности получения прочного контакта составляющих высокотемпературного электрохимического устройства (такowymi составляющими являются электролиты, электроды, токопроводы, герметики и др.).

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в температурном интервале 25–1100 °С со скоростью нагрева и охлаждения 5 °/мин.

### Результаты и обсуждение

*Сложные оксиды  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$*

По глицерин-нитратной технологии, были синтезированы твердые растворы составов  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ , где  $0 \leq x \leq 2$ .

По данным РФА установлено, что однофазные сложные оксиды  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  образуются в интервале составов  $0 \leq x \leq 1,2$ .

При минимальном замещении кобальта медью ( $x = 0,1$ ) образуется сложный оксид, рентгенограмма которого удовлетворительно описывается в рамках орторомбической ячейки (пр. гр.  $Pmmm$ ).

Рентгенограммы образцов с большим содержанием меди ( $0,2 \leq x \leq 1,2$ ) были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы  $P4/mmm$ . На рис. 1 в качестве примера представлена рентгенограмма сложного оксида  $\text{SmBaCo}_{1,4}\text{Cu}_{0,6}\text{O}_{5+\delta}$ . Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. При увеличении концентрации ионов меди наблюдается увеличение параметров и объема элементарных ячеек сложных оксидов  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ . Такие зависимости можно объяснить с точки зрения размерных эффектов. Замещение ионов кобальта ( $r_{\text{Co}^{3+}}/r_{\text{Co}^{4+}} = 0,75/0,67 \text{ \AA}$ , к.ч. 6) большими по размеру ионами меди ( $r_{\text{Cu}^{2+}}/r_{\text{Cu}^{3+}} = 0,87/0,68 \text{ \AA}$ , к.ч. 6)

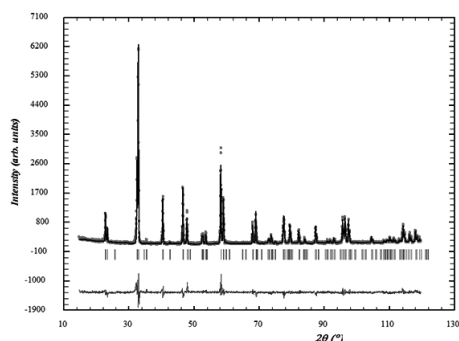


Рис. 1. Рентгенограмма  $\text{SmBaCo}_{1,4}\text{Cu}_{0,6}\text{O}_{5+\delta}$ , обработанная по методу Ритвелда. Точки – данные эксперимента; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой

[4] приводит к постепенному увеличению длины связи В–О и, как следствие, увеличению размеров элементарной ячейки.

Фазовый состав образцов  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ , находящихся за пределами области гомогенности, представлен в таблице 1.

Таблица 1

Фазовый состав образцов	
Номинальный состав образцов	Фазовый состав образцов
$\text{SmBaCo}_{0,7}\text{Cu}_{1,3}\text{O}_{6-\delta}$	$\text{SmBaCo}_{0,8}\text{Cu}_{1,2}\text{O}_{6-\delta}$
$\text{SmBaCo}_{0,6}\text{Cu}_{1,4}\text{O}_{6-\delta}$	$\text{Sm}_3\text{Ba}_3(\text{Cu},\text{Co})_6\text{O}_{14-2\delta}$
$\text{SmBaCo}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{O}_{6-\delta}$	$\text{Sm}_3\text{Ba}_3(\text{Cu},\text{Co})_6\text{O}_{14-2\delta}$
$\text{SmBaCo}_{0,2}\text{Cu}_{1,8}\text{O}_{6-\delta}$	
$\text{SmBaCu}_2\text{O}_{6-\delta}$	$\text{Sm}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14-2\delta}$

Соединения номинального состава  $\text{Sm}_3\text{Ba}_3(\text{Cu},\text{Co})_6\text{O}_{14-2\delta}$  являются твердыми растворами типа  $\text{SmBa}_{2-x}\text{Sm}_x(\text{Cu},\text{Co})_3\text{O}_{7-\delta}$  [4–6]. Кристаллическая структура данных соединений была описана в рамках тетрагональной ячейки с утроенным параметром  $c$  ( $a_p \times a_p \times 3a_p$ ) пространственной группы  $P4/mmm$ .

На рис. 2 представлены температурные зависимости содержания кислорода для сложных оксидов  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ .

При внедрении меди в подрешетку кобальта наблюдается понижение величины содержания кислорода. Это связано с тем, что медь становится полностью или частично акцептором электронов ( $\text{Cu}'_{\text{Co}}$ ) ( $\text{EOCu} = 1,75$ ) и способствует возникновению кислородных вакансий ( $V'_\text{O}$ ) и/или электронных дырок.

Измерения относительного увеличения размера образцов  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,4; 0,6$ ) проводили на воздухе в температурном интервале  $25\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$

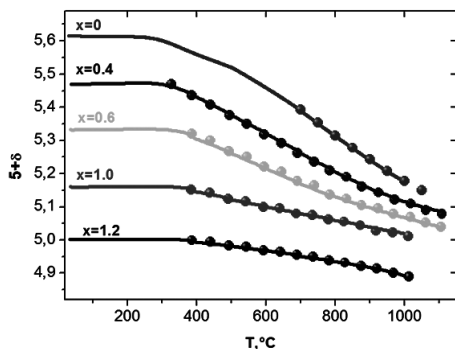


Рис. 2. Зависимости изменения содержания кислорода от температуры на воздухе для  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  со скоростью нагрева и охлаждения  $2^\circ/\text{мин}$ .

Для этого порошки исследуемых оксидов прессовали под давлением 60–80 бар в форме брусков размером  $2 \times 4 \times 20$  мм с помощью гидравлического пресса. Полученные бруски спекали на воздухе при 1050–1200 °C в течение 14 ч и затем медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью  $100^\circ/\text{час}$ .

Плотность спеченных слоистых перовскитов самария-бария  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  составляет не менее 90 % от рассчитанной из рентгенографических данных.

Монотонный характер дилатометрических зависимостей для сложных оксидов  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  свидетельствует об отсутствии фазовых переходов. Установлено, что величина КТР уменьшается при увеличении концентрации меди в  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ .

Химическая совместимость сложных оксидов  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 1,0$ ) по отношению к материалу электролита  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  изучена методом контактных отжигов при температурах 900 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C на воздухе.

По данным РФА установлено, что сложные оксиды  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$  с  $x = 0-0,4$  со стабилизированным оксидом церия не реагируют. А при отжиге образца  $\text{SmBaCoCuO}_{6-\delta}$  с  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  уже при температуре 1000 °C на дифрактограммах отожженных смесей присутствовали рефлексы, относящиеся к кобальтитам и купратам самария и бария.

Электролит на основе диоксида циркония уже при температуре 900 °C взаимодействует со всеми образцами  $\text{SmBaCoCuO}_{5+\delta}$ . В качестве основной примесной фазы на дифрактограммах отожженных смесей присутствовали рефлексы, относящиеся к  $\text{BaZrO}_{3-\delta}$ .

Сложные оксиды  $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$   
Твердые растворы состава  $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ , где  $0,5 \leq x \leq 1,5$  с шагом 0,1 были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Согласно рентгенографическим данным твердые растворы  $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  с  $0,7 \leq x \leq 1,3$  являются однофазными. Рентгенограммы оксидов  $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы  $P4/mmm$ . Пример рентгенограммы твердого раствора  $\text{SmBaFe}_{1,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_{6-\delta}$ , обработанной по методу полнопрофильного анализа Ритвелда, приведен на рис. 3.

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Установлено, что при увеличении концентрации меди в  $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  приводит к постепенному увеличению параметров и объема элементарной ячейки, что можно объяснить с точки зрения размерных факторов.

## Выводы

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Определены области гомогенно-стивердых растворов  $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $0,7 \leq x \leq 1,3$ ),  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1,2$ ) на воздухе. Построены зависимости параметров элементарных ячеек от состава. Показано, что при увеличении степени замещения кобальта и железа на медь происходит монотонное увеличение параметров и объема элементарных ячеек в оксидах  $\text{SmBaMe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ .

2. Установлено, что твердые растворы  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  в интервале составов  $0 \leq x \leq 0,1$  кристаллизуются в орторомбической ячейке (пр. гр.  $Pmmm$ ), а сложные оксиды  $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $0,7 \leq x \leq 1,3$ ) и  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $0,2 \leq x \leq 1,2$ ) – в тетрагональной (пр. гр.  $P4/mmm$ ).

3. Методами высокотемпературной термогравиметрии и йодометрического титрования определены значения содержания кислорода в сложных оксидах, образующихся в системах Sm-Ba-Co-Cu-O в широком интервале температур на воздухе. Установлено, что введение меди уменьшает содержание кислорода в  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ .

4. Рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) твердых

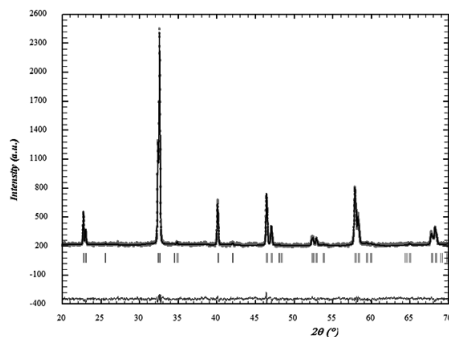


Рис. 3. Рентгеновские данные для  $\text{SmBaFe}_{1,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_{6-\delta}$ , обработанные по методу Ритвелда

растворов  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,4; 0,6$ ). Показано, что величина КТР уменьшается с увеличением концентрации меди в образцах.

5. Исследована химическая совместимость сложных оксидов с материалом твердого электролита ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ ) при  $900 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$  и  $\text{PO}_2 = 0,21$  атм. Показано, что твердые растворы состава  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$  взаимодействуют со стабилизированным оксидом циркония уже при температуре  $900^\circ\text{C}$  и не взаимодействуют со стабилизированным оксидом церия до температур не выше  $900\text{--}1100^\circ\text{C}$  в зависимости от концентрации ионов меди.

1. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen – Deficient Perovskites  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  Closely Related to the “112” Structure // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. P. 247–260.
2. Anderson P. S., Kirk C. A., Knudsen J., Reaney I. M. West A. R. Structural characterization of  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  phases (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) // J. Solid State Scien. 2005. V. 7. P. 1149–1156.
3. Zhang K., Ge L., Ran R., Shao Z., Lio S. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as materials of oxygen permiation membranes and cathodes of SOFCs // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 4876–4889.

4. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. A. 32. P. 751–767.
5. Kini N. S., Shivashankar S. A., Umarji A. M., Yelon W. B., Malik S. K. Effect of synthesis route on the structure of  $\text{Nd}_{3-x}\text{Ba}_{3+x}\text{Cu}_6\text{O}_{14-2\delta}$  ( $x = 0,1$ ) system: a neutron diffraction study // *Solid State Comm.* 2002. V. 122. P. 99–104.
6. Wende C., Schüpp B., Krabbes G. Phase equilibria and primary crystallisation field for  $\text{Sm}_{1+y}\text{Ba}_{2-y}\text{Cu}_3\text{O}_7$  at various  $p(\text{O}_2)$  // *J. Alloys and Comp.* 2004. V. 381. P. 320–326.

Рекомендуем при цитировании данной статьи следующую ссылку: Volkova N. E., Deryabina K. M., Gavrilova L. Ya., Cherepanov V. A. Physicochemical properties of the complex oxides in Sm-Ba-Me-Cu-O (Me = Fe, Co) systems / *Chimica Techno Acta*. 2015. Vol. 2. № 2. P. 147–157.